

T S1/9

1/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007624330

WPI Acc No: 1988-258262/ 198837

XRAM Acc No: C88-115163

XRPX Acc No: N88-196055

Mfg. metal-ceramic composite, e.g. blast furnace tuyere - having strong metal-to-ceramic bonding, by casting molten metal onto preformed ceramic and applying ceramic layers

Patent Assignee: RADEX-HERAKLITH IND (RADE-N)

Inventor: MORTL G; SCHAFER H

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3724995	A	19880908	DE 3724995	A	19870728	198837 B
DE 3724995	C	19891019				198942

Priority Applications (No Type Date): DE 3706284 A 19870226; DE 3724995 A 19870728

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 3724995	A		8		

Abstract (Basic): DE 3724995 A

Ceramic metal composite prodn. processes comprise (i) casting molten metal onto a preformed ceramic substrate of preset roughness, resulting in partial infiltration into the substrate, and solidifying the metal to form a solid metallic coating in and on the substrate; or (ii) applying one or more ceramic layers onto a preformed metallic component, the layers opt. having a metal content which decreases with distance from the metal component.

ADVANTAGE - A strong bond is produced between the ceramic and the metal so that the composite can be used under extreme conditions, e.g. as a blast furnace tuyere.

Title Terms: MANUFACTURE; METAL; CERAMIC; COMPOSITE; BLAST; FURNACE; TUYERE; STRONG; METAL; CERAMIC; BOND; CAST; MOLTEN; METAL; PREFORM; CERAMIC; APPLY; CERAMIC; LAYER

Derwent Class: L02; M24; P73

International Patent Class (Additional): B32B-015/04; B32B-018/00; C04B-037/02; C04B-041/85; C23C-004/04; C23C-006/00

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): L02-J01; M24-A05D

?

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 37 24 995 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 37 24 995.9
㉑ Anmeldetag: 28. 7. 87
㉒ Offenlegungstag: 8. 9. 88

㉓ Int. Cl. 4:
C 04 B 37/02
B 32 B 18/00
B 32 B 15/04
C 04 B 41/85
C 23 C 4/04

DE 37 24 995 A 1

③0 Innere Priorität: ③2 ③3 ③1
26.02.87 DE 37 06 284.0

⑦1 Anmelder:
Radex-Heraklith Industriebeteiligungs AG, Wien, AT

⑦4 Vertreter:
Becker, T., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., 4030 Ratingen; Pust,
D., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000
München

⑦2 Erfinder:
Schäfer, Herbert, Dr., Hinterbrühl, AT; Mörtl,
Günther, Dipl.-Ing. Dr., Villach, AT

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Herstellung eines Verbundkörpers und Verbundkörper selbst

Ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundkörpers aus einem keramischen Material und einem Metall, wobei auf einen vorgeformten keramischen Grundkörper vorgegebener Rauigkeit (Porosität) ein schmelzflüssiges Metall unter teilweiser Infiltration in den keramischen Grundkörper gegossen wird und anschließend unter Ausbildung einer festen metallischen Beschichtung in und auf dem keramischen Grundkörper erstarrt.

DE 37 24 995 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Verbundkörpers aus einem keramischen Material und einem Metall, dadurch gekennzeichnet, daß auf einen vorgeformten keramischen Grundkörper (10) vorgegebener Rauigkeit (Porosität) ein schmelzflüssiges Metall unter teilweiser Infiltration in den keramischen Grundkörper (10) gegossen wird und anschließend unter Ausbildung einer festen metallischen Beschichtung in und auf dem keramischen Grundkörper (10) erstarrt. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1 mit der Maßgabe, daß als keramischer Grundkörper (10) ein gegossenes, gestampftes oder gepreßtes Formteil eingesetzt wird. 15
3. Verfahren nach Anspruch 2 mit der Maßgabe, daß als gepreßtes Formteil ein isostatisch gepreßtes Formteil eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 mit der Maßgabe, daß ein keramischer Grundkörper (10) verwendet wird, der im Abstand zu seiner zu beschichtenden Oberfläche mit einer eine Metallschmelzeinfiltration verhindernden Dichte, Zwischenschicht und/oder Beschichtung ausgebildet ist. 20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 mit der Maßgabe, daß ein keramischer Grundkörper (10) verwendet wird, der eine die Metallschmelzeinfiltration von einer Oberfläche zur gegenüberliegenden Oberfläche gewährleistende Porosität aufweist. 25
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der keramische Grundkörper (10) in eine Gießform (12) eingesetzt und der Raum (20) zwischen Gießform (12) und keramischem Grundkörper (10) mit einer Metallschmelze ausgegossen wird. 30
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der keramische Grundkörper (10) auf einen korrespondierenden, vorzugsweise mit einer keramischen Schlichte überzogenen Gießkern (22) aufgesetzt wird. 35
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der keramische Grundkörper (10) in eine korrespondierende Aufnahme der Gießform eingesetzt und ein Gießkern, vorzugsweise mit einer keramischen Schlichte überzogen, anschließend im Abstand zur freien Oberfläche des keramischen Grundkörpers eingesetzt und danach der Raum zwischen freier Oberfläche des keramischen Grundkörpers und dem Gießkern mit einer Metallschmelze ausgegossen wird. 40
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 mit der Maßgabe, daß bei der Herstellung des keramischen Grundkörpers gleichzeitig eine metallische Phase, zum Beispiel durch ein Metallpulver, eingebracht wird. 45
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Phase so eingebracht wird, daß sie sich vorwiegend an der der späteren metallischen Beschichtung zugewandten Seite befindet. 50
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß Schichten mit steigendem Metallgehalt in Richtung auf die der anschließenden Beschichtung zugewandten Seite in den kerami-

schen Grundkörper eingebracht werden.

12. Verfahren zur Herstellung eines Verbundkörpers aus einem keramischen Material und einem Metall, dadurch gekennzeichnet, daß auf einen vorgeformten metallischen Abschnitt eine oder mehrere Keramiksichten, gegebenenfalls mit vom metallischen Abschnitt weg abnehmendem Metallgehalt fest aufgebracht werden.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die einen Metallgehalt aufweisenden Keramiksichten als Metall-Keramik-Folien oder durch Plasma- beziehungsweise Flammgespritzten entsprechender Keramik-Metall-Werkstoffe aufgebracht werden.

14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die einen Metallgehalt aufweisenden Keramiksichten durch eine elektrophoretische Beschichtung, Tränkung oder Lackierung aufgebracht werden.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14 mit der Maßgabe, daß das keramische Material aus einem feuerfesten keramischen Werkstoff besteht.

16. Verfahren nach Anspruch 15 mit der Maßgabe, daß das keramische Material zumindest an seiner der Metallbeschichtung/dem metallischen Abschnitt gegenüberliegenden freien Oberflächenabschnitt aus einem Chromspinell besteht, vorzugsweise aus einem Chromspinell auf der Basis 70 bis 85 Gew.-% Cr_2O_3 und 15 bis 30 Gew.-% MgO .

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16 mit der Maßgabe, daß die metallischen Phasen/Abschnitte aus Kupfer, Elektrolytkupfer oder einer Kupferlegierung bestehen.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß Kühlrohre (26) in die metallische Beschichtung/den metallischen Abschnitt des Verbundkörpers so eingelegt werden, daß sie in unmittelbarer Nachbarschaft zum keramischen Grundkörper/dem keramischen Abschnitt verlaufen.

19. Blasform für einen Hochofen, gekennzeichnet durch einen metallischen Abschnitt und einen oder mehrere darauf angeordnete keramische Abschnitte, wobei der oder die keramischen Abschnitte in Richtung auf den metallischen Abschnitt steigende Metallgehalte aufweisen.

20. Blasform nach Anspruch 19, gekennzeichnet durch einen feuerfesten keramischen Grundkörper (38) und eine metallische Beschichtung (36) mit in dieser Beschichtung (36) verlaufenden, von außen beschickbaren Kühlrohren (26, 32, 34), wobei die Metallbeschichtung (36) zumindest teilweise in den keramischen Grundkörper (38) infiltriert ist.

21. Blasform nach Anspruch 19, gekennzeichnet durch einen vorgeformten metallischen Abschnitt, mit darin verlaufenden, von außen beschickbaren Kühlrohren und mehreren, darauf angeordneten Keramiksichten mit zur freien Oberfläche hin abnehmenden Metallgehalten.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundkörpers aus einem keramischen Material und einem Metall sowie einen Verbundkörper selbst.

Es sind zahlreiche Anwendungsbereiche bekannt, in denen Keramik/Metall-Verbundkörper benötigt werden. Dabei fallen, je nach Anwendungsbereich, zum Bei-

spiel bei einem Verbundkörper aus einer Metall- und einer Keramikschicht, diesen zum Teil völlig unterschiedliche Aufgaben zu. So sind Keramikpanzerungen zur Erhöhung der Durchbruchsisicherung von Tresoren ebenso bekannt, wie Keramik-Schutzschilde gegen Strahlungswärme oder auch die Beschichtung von keramischen Substraten mit elektrisch leitenden Metallen.

Aus der DE-PS 26 33 869 ist ein Verfahren zum Verbinden von Kupfer mit einem Substrat aus Keramikmaterial bekannt, bei dem das Kupfer mit dem Keramikmaterial bei einer Temperatur im Bereich der eutektischen Schmelze des Kupfers in Kontakt gebracht wird und bei dem die Schmelze zur Bildung einer direkten Bindung zwischen dem Kupfer und dem Substrat abgekühlt wird.

Aus der DE-OS 27 40 332 ist eine Verbindung von einem Keramiksubstrat mit einer Metallfolie unter Druck bekannt.

Gemäß der DE-OS 35 42 889 wird zur Verbindung zwischen Metallen und Keramikmaterialien ein Hartlöten bei Temperaturen unterhalb von 750°C vorgeschlagen.

Gemäß der DE-OS 31 30 765 wird das gleiche Ziel durch ein Festkörperschweißverfahren zwischen dem Metall und der Keramik erreicht.

Alle diese Verfahren führen zu Verbundkörpern, bei denen entweder die Schichten nicht vollflächig miteinander verbunden sind, oder aber die vollflächige Verbindung nicht fest genug ist, so daß die Schichten sich beim Gebrauch wieder voneinander lösen.

Um diese Nachteile zu überwinden, sind in den deutschen Offenlegungsschriften 24 19 584 und 28 20 699 Verfahren zur Herstellung von Hochofenwindformen beschrieben, bei denen zwischen ein Kupfersubstrat und eine keramische Schicht eine metallisierte Zwischenschicht beziehungsweise eine Zwischenschicht aus einem sogenannten "Cermet"-Material aufgebracht wird. Letzteres dient dabei quasi als Verbindung zwischen der reinen Metall- und der reinen Keramikschicht.

In ähnlicher Weise versucht auch der Vorschlag gemäß der DE-OS 27 15 290 so unterschiedliche Materialien wie Keramik und Metall miteinander zu verbinden. Gegenstand der DE-OS 27 15 290 sind Keramik-Metall-Lamine, bei denen zwischen der Keramik- und der Metallschicht eine Zwischenschicht aus einem flexiblen, elastischen Fasermaterial vorgesehen ist, das mechanisch sowohl mit der Metall- wie mit der Keramikschicht verbunden ist. Die Zwischenschicht dient dabei zur Aufnahme von mechanischen Spannungen, insbesondere bei einer Temperaturbelastung des Verbundkörpers, aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten der Materialien des Verbundkörpers.

Die Verbindung von Keramik und Metall wird umso schwieriger, je extremer die thermischen und mechanischen Beanspruchungen des jeweiligen Verbundkörpers sind.

Besonders extremen Beanspruchungen unterliegen dabei die in den genannten deutschen Offenlegungsschriften 24 19 584 und 28 20 699 beschriebenen Blasformen. Blasformen dienen zum Einführen von Heißluft in Hochöfen. Da in letzter Zeit die Anstrengungen der Hochöfner dahingehen, den als Brennstoff und Reduktionsmittel im Hochofen verwendeten Koks mengenmäßig weiter zu reduzieren, kommt der externen Verbrennung und Wärmezufuhr in den (die) Hochöfen eine zunehmende Bedeutung zu. Dabei dienen insbesondere die Blasformen in zunehmendem Maße zum Einspritzen

oder Eindüsen von flüssigen, gasförmigen oder pulverförmigen Brennstoffen, wodurch die thermischen Belastungen der Blasformen vor allem im Bereich der Austrittsöffnung der zugehörigen Lanze noch höher werden. So müssen die Blasformen zumindest kurzzeitig zum Beispiel Temperaturen von über 2000°C aushalten, aber auch die "Dauer- Temperaturbelastung" liegt über 1200°C.

Darüber hinaus kann es auch zu einem unmittelbaren Kontakt zwischen flüssigem Roheisen oder Schlacken mit der Blasform kommen, insbesondere bei sogenanntem "Blasformstechen", wenn die Blasform dann mehr oder weniger ungeschützt in das Innere des Hochofens vorsteht. Insoweit kommt der Kühlung der Blasform eine besondere Bedeutung zu. Blasformen werden meist aus reinem Elektrolytkupfer gefertigt und sind an Kühlsysteme angeschlossen. Es gibt heute eine Vielzahl unterschiedlicher Blasformkonstruktionen. Insbesondere bei großen Öfen hat sich jedoch der Einsatz von Doppelkammerblasformen durchgesetzt. Bei dieser Art der Form unterscheidet man zwei getrennte Kühlräume, wobei der vordere Teil aus einem Ring besteht, der zur Erreichung hoher Geschwindigkeiten für sich allein mit hohen Wassermengen beaufschlagt wird, während der hintere Kühlraum auf an sich bekannte Weise gekühlt wird. Der Vorteil der Doppelkammerform liegt darin, daß auch nach einem Durchbrennen des vorderen Ringes das Kühlwasser für diesen Ring abgeschaltet werden kann und der hintere Kreislauf weiter funktioniert.

Die in den deutschen Offenlegungsschriften 24 19 584 und 28 20 699 beschriebenen keramischen Beschichtungen derartiger Blasformen haben sich nicht durchgesetzt, da das Herstellungsverfahren durch Aufbringung mindestens einer Zwischenschicht relativ kompliziert ist, zum anderen auch mit einer zwischengeschalteten Cermet-Schicht keine ausreichende Festigkeit des Verbundkörpers erzielbar ist.

Diese Nachteile hat auch der Erfinder der in der DE-OS 28 13 267 beschriebenen wassergekühlten Blasform erkannt.

Gegenstand der DE-OS 28 13 267 ist eine wassergekühlte Kupfer-Blasform, die an ihren Innenflächen sowie an der Nasenfront aus der Metallwand herausragende Rippen etwa gleicher Höhe aufweist, wobei zwischen diesen Rippen eine feuerfeste Isolierschutzmasse eingelagert ist. Dabei sollen die Rippen vorzugsweise eine Schwalbenschwanzform aufweisen, die einerseits den Halt der Keramikbeschichtung verbessern, andererseits aber auch die von der feuerfesten Schutzschicht aufgenommene Wärmeenergie ins Innere des dickwandigen Metallmantels abführen sollen.

Ein Unterschied zu den vorstehend beschriebenen Lösungsvorschlägen besteht eigentlich nur darin, daß durch die schwalbenschwanzförmige Gestaltung der Rippen der Blasform die Keramikbeschichtung zusätzlich gehalten wird, jedoch sind auch hier Ablösungen zwischen der Keramik- und Metallschicht nicht zu vermeiden, da keine ausreichende Verbindung zwischen den beiden Phasen besteht.

Der Erfindung liegt insoweit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines Metall/Keramik-Verbundkörpers vorzuschlagen, mit dem Metall-Keramik/Verbundkörper produziert werden können, bei denen eine besonders günstige und feste Verbindung zwischen den Schichten gegeben ist, so daß nach dem Verfahren hergestellte Verbundkörper auch für extreme Einsatzzwecke genutzt werden können.

Dabei ist es Ziel der Erfindung, den Verbundkörper

sowohl bezüglich seiner mechanischen, wie thermischen Beständigkeit zu verbessern.

Der Begriff "Verbundkörper" soll dabei Verbundkörper für unterschiedlichste Anwendungszwecke, wie sie beispielhaft eingangs genannt sind, umfassen. Vor allem aber ist die Erfindung auf Metall/Keramik-Verbundkörper gerichtet, die besonders extremen Beanspruchungen unterliegen, zum Beispiel Blasformen für Hochöfen oder dergleichen.

Die Erfindung steht unter der Erkenntnis, daß eine Verbindung zwischen Keramik und Metall in besonders vorteilhafter Weise realisiert werden kann, wenn eine "Verzahnung" beider Materialien miteinander erreicht wird.

Die Erfindung steht unter der weiteren Erkenntnis, daß dieses Ziel in besonders vorteilhafter Weise dadurch erreicht werden kann, daß auf einen vorgeformten keramischen Grundkörper vorgegebener Porosität die Metallbeschichtung in schmelzflüssiger Form aufgegeben wird, wobei es aufgrund der Porosität des keramischen Materials zu einer Infiltration der Metallschmelze in den keramischen Grundkörper und damit zu einer "Verzahnung" zwischen beiden kommt, die sich vor allem nach dem Erstarren der Metallschmelze bemerkbar macht. Die beiden Schichten sind dann nämlich quasi ineinander verwachsen und nur noch durch Zerstörung des Verbundkörpers wieder voneinander trennbar.

Dabei hat die Erfindung weiter erkannt, daß eine derartige "Verzahnung" dadurch begünstigt wird, wenn bereits der keramische Grundkörper metallische Anteile enthält, die zum Beispiel bei der Aufbereitung durch Zugabe eines Metallpulvers eingebracht werden können. Beim anschließenden Aufgießen der Metallschmelze für die Beschichtung tritt dann nämlich ein Aufschmelzen der in der Keramik enthaltenen metallischen Anteile ein, was zu einer besonders innigen Verzahnung führt. Überraschenderweise werden dabei gleichzeitig auch thermische Spannungen minimiert. Bei dieser Vorgehensweise ist es besonders vorteilhaft, wenn der keramische Grundkörper in Richtung auf die mit der Metallbeschichtung versehene Fläche steigende Metallgehalte aufweist.

Bei der Herstellung eines erfindungsgemäßen Verbundkörpers kann aber auch umgekehrt vorgegangen werden, wobei auf einen vorgeformten metallischen Abschnitt eine oder mehrere Keramikschichten, vorzugsweise wiederum mit bestimmten Metallanteilen, aufgebracht werden. Auch hier ist es wieder besonders vorteilhaft, wenn die Keramikschichten mit zunehmendem Abstand zum metallischen Grundkörper abnehmende Metallgehalte aufweisen, so daß der Verbundkörper insgesamt von einem rein metallischen Abschnitt in einen rein keramischen Abschnitt mehr oder weniger kontinuierlich übergeht. Die vorstehend zitierten Vorteile ergeben sich dabei analog.

Das Aufbringen der einen Metallgehalt aufweisenden Keramikschichten kann dabei zum Beispiel durch Aufbringen von Metall-Keramik-Folien oder aber auch durch Plasma- beziehungsweise Flamspritzen entsprechender Keramik-Metall-Werkstoffe erfolgen. Sei der Herstellung von hochtemperaturbeständigen keramischen Überzügen sind derartige thermische Spritzverfahren oder Abscheidungen aus der Gasphase bekannt. Bei allen thermischen Spritzverfahren wird der pulverförmige Beschichtungswerkstoff (vorzugsweise mit einer Körnung zwischen 30 und 100 µm) im schmelzflüssigen oder teilweise geschmolzenen Zustand mittels

eines Trägergases auf die zu beschichtende Oberfläche aufgespritzt, wobei das Werkstück (hier: der metallische Grundkörper) in den meisten Fällen nicht über 150° erwärmt wird. Als Trägergas dient ein inertes Gas, zum

Beispiel Argon. Durch die hohen Temperaturen im Plasma, die je nach Plasmagas und Elektrodenanordnung bis zu 40 000° betragen können, sind die Möglichkeiten so gut wie unbegrenzt, da praktisch alle hochschmelzenden Materialien aufgeschmolzen werden können. Die Eigenschaften der thermisch bespritzten Oberfläche hängen von der Flammen- oder Plasmatemperatur, der Teilchengröße, dem Spritzabstand und der Temperatur der Werkstückoberfläche ab. Als Beschichtungswerkstoffe kommen unter anderem Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 sowie deren Mischungen, aber auch stabilisiertes ZrO_2 , Spinelle, Carbide, Nitride, Boride und Silicide infrage.

Die Haftung derart thermisch aufgebracht keramischer Schichten beruht auf einer mechanischen Verankerung analog der ersten Ausführungsvariante.

Ebenso ist aber auch eine Beschichtung mit metallkeramischen Werkstoffen durch Elektrophorese-Coating-Verfahren oder Lackierung, Tränkung oder dergleichen möglich. Die so hergestellten Körper können entweder als Kern für das isostatische Aufpressen von Keramikschichten desselben Grundmaterials, wie es in den Keramikmetallmischungen vorgesehen ist, dienen oder die Massen können bei entsprechender Zusammensetzung durch Vibration und Gießen aufgebracht werden.

Eine gegebenenfalls äußere (reine) Keramikschicht wird auf analoge Weise aufgebracht und vorzugsweise wird der Brand der Keramikschicht erst während des Einsatzes zum Beispiel in einem Industrieofen durchgeführt.

Auch zu der erstgenannten Ausführungsform der Erfindung, bei der eine Metallbeschichtung in schmelzflüssiger Form auf einen keramischen Grundkörper aufgegeben wird, schlägt die Erfindung verschiedene Ausführungsformen vor.

In einer ersten Ausführungsvariante wird die Metallschmelze auf einen gegossenen, gestampften oder gepreßten keramischen Grundkörper gegossen.

In einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird ein isostatisch gepreßter keramischer Grundkörper eingesetzt.

In allen Fällen ist sicherzustellen, daß der keramische Grundkörper zumindest in seinem später zu beschichtenden Oberflächenabschnitt eine Porosität besitzt, die eine Aufnahme der Metallschmelze (Infiltration) ermöglicht. Insoweit kommt es nicht nur auf ein bestimmtes Porenvolumen an, das in der Regel zwischen 5 und 25% betragen wird, sondern auch auf eine bestimmte Porengröße, die unter normalem ferrostatischen Druck eine Infiltration der Metallschmelze in das keramische Material ermöglicht.

Anstelle eines über seinen Querschnitt bezüglich seines Materials und seiner Dichte mehr oder weniger homogenen keramischen Grundkörpers kann auch ein keramischer Grundkörper eingesetzt werden, der im Abstand seiner zu beschichtenden Oberfläche mit einer Metallschmelzeinfiltration verhindernden Dichte oder Zwischenschicht oder Beschichtung ausgebildet ist. In diesem Zusammenhang schlägt die Erfindung folgende alternative Ausführungsformen vor:

Der keramische Grundkörper wird aus mehreren Schichten aufgebaut, zum Beispiel einer besonders dichten, eine Metallschmelzeinfiltration verhindernden ersten Schicht (zum Beispiel unter hohem Druck isostatisch gepreßt), auf der eine zweite, poröse, eine Metall-

schmelzeinfiltration ermöglichende Schicht (zum Beispiel eine aufgequollene Schicht) aufgebracht wird, die später auch auf die beschriebene Weise beschichtet wird.

Ebenso kann aber auch eine besonders dichte Zwischenschicht, gegebenenfalls durch Einlage von Drittmaterialien, vorgesehen werden.

Bei den vorstehend genannten Ausführungsformen kann dann die Metallschmelze nach Einbringen des keramischen Grundkörpers in eine entsprechende Gießform unmittelbar aufgegossen werden, da es zwar zu der erfindungsgemäß gewünschten Metallschmelzeinfiltration kommt, jedoch nur über eine endliche Tiefe in den keramischen Grundkörper.

In besonderem Maße bevorzugt wird jedoch eine Ausführungsform, bei der der keramische Grundkörper eine durchgehende Porosität aufweist, so daß die Metallschmelze in die gesamte Tiefe des keramischen Materials infiltrieren kann. Um einen Austritt der Metallschmelze an der gegenüberliegenden Seite zu verhindern, wird der keramische Grundkörper in diesem Fall in der Gießform auf einen korrespondierenden Kern aufgesetzt. Dabei ist der Kern vorzugsweise mit einer keramischen Schlichte überzogen, die einen in bezug auf die Metallschmelze dichten Überzug bildet.

Umgekehrt schlägt die Erfindung in einer alternativen Ausführungsform vor, daß der keramische Grundkörper in eine korrespondierende Aufnahme der Gießform eingesetzt wird und ein Gießkern, vorzugsweise wiederum mit einer keramischen Schlichte überzogen, anschließend im Abstand zu freien Oberfläche des keramischen Grundkörpers eingesetzt und danach der Raum zwischen der freien Oberfläche des keramischen Grundkörpers und dem Gießkern mit der Metallschmelze ausgegossen wird.

Durch die Infiltration der Metallschmelze in den keramischen Grundkörper wird eine innige mechanische Verbindung der beiden Schichten erreicht, die auf einem völlig anderen Prinzip beruht als die Erfindung nach den Vorschlägen gemäß dem eingangs zitierten Stand der Technik.

Zur Vermeidung von thermischen Spannungen zwischen den mit Metall ausgefüllten Poren des keramischen Grundkörpers und dem Keramikmaterial kann als erste Maßnahme eine entsprechende Adaptierung der verwendeten Materialien (Keramik, Metall) erfolgen. Soweit notwendig, kann darüber hinaus eine Temperierung vor oder während des Gießens erfolgen.

Was derartige Probleme beim späteren Einsatz zum Beispiel einer so hergestellten Blasform betrifft, so lassen sich diese in besonders vorteilhafter Weise dadurch lösen, daß beim Aufbringen der Metallbeschichtung Kühlrohre in die Metallbeschichtung eingegossen werden, die auf an sich bekannte Art und Weise später eine Kühlung der Blasform ermöglichen. Eine beispielhafte Kühlung ist in der DE-OS 28 13 267 beschrieben.

Die mit dem Metall ausgefüllten Poren des keramischen Grundkörpers dienen beim späteren Einsatz der Blasform in einem Hochofen zu einer gleichmäßigen und intensiven hohen Wärmeabfuhr in den dahinterliegenden metallischen Körper beziehungsweise über die dort befindlichen Kühlrohre. Aufgrund der erfindungsgemäßen Gestaltung des Verbundkörpers findet die Wärmeabfuhr dabei besonders gleichmäßig über die Fläche des keramischen Grundkörpers statt und ist besonders intensiv, so daß hierdurch mögliche thermische Spannungen zwischen dem Metall und der Keramik in überraschendem Umfang minimiert werden.

Diese Vorteile können auch genutzt werden, wenn gemäß einer der vorstehend beschriebenen Ausführungsformen die der Metallbeschichtung gegenüberliegende Oberfläche des keramischen Grundkörpers zum Beispiel mit einer Beschichtung versehen ist, die so dicht ist, daß sie keine Metallschmelze hindurchgelassen hat, wobei diese Beschichtung oder Schicht sehr dünn sein kann, um auch in ihr gespeicherte Wärme leicht und schnell an die unmittelbar dahinterliegenden "Metalladern" abführen zu können. Die eine Metallinfiltration verhindernde Schicht hat den Vorteil, daß auch bei Temperaturspitzen im Bereich der keramischen Form kein in den Poren befindliches Metall ausschmelzen und auslaufen kann.

Um die Kühlwirkung weiter zu optimieren, schlägt eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung vor, die Kühlrohre so einzulegen, daß sie in unmittelbarer Nachbarschaft zum keramischen Grundkörper verlaufen.

Der keramische Grundkörper kann grundsätzlich aus jedem feuerfesten keramischen Werkstoff bestehen. Insbesondere für den Anwendungszweck "Blasformen" schlägt die Erfindung vor, den keramischen Grundkörper ganz oder teilweise aus einem Chromspinell herzustellen.

Der O₂-Partialdruck im Bereich der Blasform eines Hochofens ist unter der Bedingung des Kohleeinblasens durch die Blasform nicht oxidierend, sondern neutral bis leicht reduzierend.

Für eine derartige Atmosphäre ist ein keramisches Material auf der Basis eines Chromspinells in besonderem Maße geeignet. Es ist überdies gegen Alkalien, die im Hochofen in erheblichen Mengen anfallen, absolut resistent.

Dabei kann nicht nur der keramische Grundkörper der Blasform aus einem Chromspinell (zum Beispiel 80 Gew.-% Cr₂O₃, 20 Gew.-% MgO) bestehen, sondern dieses Material kann auch zur Ausmauerung des Hochofens vor den Kohlenstoff-Steinen im Bereich des Gestells eingesetzt werden.

Die metallische Beschichtung, die eigentlich als metallischer Grundkörper der Blasform bezeichnet werden müßte, besteht vorzugsweise aus einem Elektrolytkupfer. Besonders wichtig bei einer Hochofen-Blasform ist es, daß die Innenfläche und gegebenenfalls der Nasenbereich durch den keramischen Grundkörper geschützt ist. Ebenso liegt es aber im Erfindungsgedanken, einen Verbundkörper über seinen gesamten Querschnitt in der erfindungsgemäßen Weise auszubilden. Der keramische Teil der Blasform bietet so nicht nur eine Art Wärmeschutzschild, wobei die aufgenommene Wärme auf die beschriebene Weise besonders günstig und schnell über den metallischen Teil der Blasform abgeführt werden kann, und so die Blasform auch gekühlt wird. Außerdem bietet sie auch Schutz gegen Erosionserscheinungen, vor allem durch einen unmittelbaren Kontakt von flüssigem Roheisen oder Schlacke mit dem metallischen Teil der Blasform.

Der keramische Teil der Blasform wird als "keramischer Grundkörper" bezeichnet, ohne daß sich hieraus geometrische Vorgaben für die Dicke des keramischen beziehungsweise metallischen Teiles ergäben. Vielmehr resultiert der Begriff "keramischer Grundkörper" lediglich daraus, daß beim erfindungsgemäßen Verfahren der metallische Teil auf einen vorgeformten Teil (keramischer Grundkörper) gegossen wird und nicht umgekehrt, wie es vielfach im Stand der Technik vorgesehen ist, weil sich dann die beschriebenen Infiltrationserschei-

nungen nicht in gewünschtem Umfang realisieren lassen.

Die Dicke der Schichten ist von der Art des hergestellten Verbundkörpers und dessen Einsatzzweck abhängig. So kann auf einen relativ dünnen keramischen Grundkörper eine metallische Beschichtung sehr viel größerer Stärke aufgebracht werden, ebenso ist es aber auch möglich, auf einen relativ dicken keramischen Grundkörper quasi nur eine Art metallischen Überzug von sehr viel geringerer Stärke aufzubringen. Sofern, zum Beispiel bei der Herstellung einer erfindungsgemäßen Blasform in den metallischen Teil des Verbundkörpers noch Kühlrohre oder dergleichen eingelegt werden sollen, ergibt sich hieraus schon eine bestimmte Mindestdicke.

Die Verfahrensführung im einzelnen hängt gleichfalls von den verwendeten Materialien sowie Art und Verwendungszweck des hergestellten Formteiles ab. Im beigefügten Ausführungsbeispiel sind hierzu weitere Angaben gemacht.

Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den weiteren Patentansprüchen sowie den übrigen Anmeldungsunterlagen.

So ist es ohne weiteres möglich, zum Beispiel den Raum zwischen zwei keramischen Teilen bestimmter Porosität mit einer Metallschmelze auf die beschriebene Weise auszugießen, wobei die Metallschmelze dann in beide Keramikteile infiltriert und diese letztendlich nach dem Erstarren der Schmelze miteinander verbindet.

Die Erfindung wird nachstehend anhand eines Ausführungsbeispieles, hier einer Blasform, näher erläutert, wobei das Beispiel die Erfindung in keiner Weise beschränken soll.

Die Zeichnung zeigt in zum Teil stark schematisierter Darstellung in

Fig. 1 die Schnittdarstellung einer Gießform mit eingelegtem keramischen Grundkörper und einer darauf aufgetragenen metallischen Beschichtung mit eingelegten Kühlrohren,

Fig. 2 eine Schnittdarstellung einer Metall/Keramik-Blasform in einem Formring der Ausmauerung eines Hochofens,

Fig. 3 eine Schnittdarstellung des Kontaktbereiches Metall/Keramik eines Verbundkörpers.

Um einen erfindungsgemäßen Verbundkörper herstellen zu können, ist es zunächst notwendig, einen keramischen Grundkörper zu formen. Dieser trägt in der Fig. 1 das Bezugszeichen 10 und soll in schematisierter Darstellung den keramischen Grundkörper einer Blasform für einen Hochofen darstellen. Der keramische Grundkörper besteht im dargestellten Ausführungsbeispiel aus einem Chromspinell folgender Zusammensetzung in Gewichtsprozent. In Klammern sind Bereiche angegeben, in denen die einzelnen Bestandteile schwanken können:

MgO	18,5	(14—27)
Cr ₂ O ₃	80,0	(71—84)
Fe ₂ O ₃	0,5	(0,2—1,5)
Al ₂ O ₃	0,2	(0,1—0,7)
CaO	0,3	(0,1—0,7)
SiO ₂	0,1	(0,15—0,2)
Rest Verunreinigungen	0,4	

wobei die Summe der Einzelkomponenten stets 100 ergeben soll.

Es handelt sich hierbei um ein aus einem elektrisch geschmolzenen Vormaterial (sogenannter Picrochro-

mit) mit einem Schmelzpunkt von 2350°C hergestelltes, gepreßtes Bauteil, das hochheiß- und abriebfest ist sowie eine gute Schlackenbeständigkeit aufweist.

Die Rohdichte (Standardabweichung SIGMA=0,04) liegt bei 3,90 g/cm³, die offene Porosität beträgt 14 Vol.%, wobei die Poren einen eine Metallschmelzeinfiltration ermöglichenden Durchmesser aufweisen.

Die Druckfeuerbeständigkeit liegt über 1750°C, so daß das Material auch für höchste thermische Beanspruchungen geeignet ist.

Das Formteil 10 wird in eine Gießform 12 eingesetzt, und dabei mit seinem konisch verjüngten Ende 14 auf den Boden 16 der Gießform 12.

Die Gießform 12 ist zuvor mit Formsand ausgefüllt und verdichtet worden, unter Ausbildung einer konischen Öffnung 20 derart, daß zwischen der äußeren Oberfläche des keramischen Grundkörpers 10 und der Innenseite der konischen Öffnung ein Spalt verbleibt.

In den inneren Kegel-Hohlraum des keramischen Grundkörpers 10 ist von oben ferner ein Gießkern 22 eingesetzt, der eine zur Innenfläche des keramischen Grundkörpers 10 korrespondierende Außenfläche aufweist und somit flächig gegen die Innenfläche des keramischen Grundkörpers 10 anliegt. Der Gießkern 22 ist mit einer dichten keramischen Schlichte überzogen.

Vor dem Eingießen einer Metallschmelze in den Raum 24 zwischen keramischen Grundkörper 10 und Formsand 18 werden wasserdurchströmbare metallische Kühlrohre 26 von oben in den Spalt 24 eingeführt und mittels im einzelnen nicht dargestellter Werkzeuge lagepositioniert. Als nächstes erfolgt ein Gießen einer Metallschmelze (hier Elektrolytkupferschmelze) in den Spalt 24, bis dieser gefüllt ist.

Aufgrund der Porosität des keramischen Grundkörpers 10 kommt es dabei zu einer Infiltration der Metallschmelze in den keramischen Grundkörper 10 und damit zu einer "Verkrallung" zwischen der Keramik und dem Metall. Eine Infiltration der Metallschmelze in die Gießform (den Formsand 18) beziehungsweise durch den keramischen Grundkörper 10 hindurch in den Gießkern 22 wird dadurch verhindert, daß diese entweder so dicht verpreßt sind, daß sie keine wirksame Porosität aufweisen, die eine Metallschmelzeinfiltration ermöglichen würde, oder aber — wie am Beispiel des Gießkernes 22 erläutert — mit einer dichten keramischen Schlichte überzogen sind.

Die Art der Verbindung zwischen Keramik und Metall ist in Fig. 3 schematisch dargestellt.

Dabei beschreibt der obere Teil M den metallischen Teil des Verbundkörpers und der untere Teil K den keramischen (feuerfesten) Teil. Dabei erstrecken sich vom metallischen Teil M in den keramischen Teil K aderförmige Kanäle, die der offenen Porosität des keramischen Teiles K entsprechen und in die Metallschmelze beim Gießen eindringt. Hierzu ist es selbstverständlich notwendig, daß die Poren des keramischen Körpers eine gewisse Größe aufweisen, die auch unter normalem ferrostatischen Druck eine Überwindung der Oberflächenspannung der Metallschmelze und damit eine Metallschmelzeinfiltration ermöglicht.

Bei dem schematisch dargestellten Beispiel in Fig. 3 enden die mit Metall ausgefüllten Poren P im Abstand zur unteren Fläche des keramischen Grundkörpers, das heißt, die Metallschmelze ist nur zu einem Teil in den keramischen Grundkörper eingedrungen. Dies hängt damit zusammen, daß hier der keramische Grundkörper in zwei Stufen hergestellt ist und aus einem unteren dichten Material solch geringer Porosität besteht, daß

eine Metallschmelzeinfiltration verhindert wird, während der obere Teil eine für eine Metallschmelzeinfiltration ausreichende offene Porosität aufweist.

Diese Ausbildung des keramischen Grundkörpers kann für bestimmte Anwendungszwecke vorteilhaft sein. Bei dem in den Fig. 1 und 2 dargestellten Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen Verbundkörpers als Blasform wird jedoch eine durchgehende Porosität und damit eine durchgehende Metallschmelzeinfiltration aus den oben beschriebenen Gründen bevorzugt.

In Fig. 2 ist eine in einem Formring 28 einsitzende Blasform 30 dargestellt, wobei der Formring 28 selbst wiederum in einer (nicht dargestellten) Ausmauerung eines Hochofens einsitzt. Die Blasform 30 ist ebenso wie der Formring 28 an jeweils einen Kühlwasserkreislauf angeschlossen, wobei lediglich die Kühlwasserzufuhr 32 für die Blasform 30 dargestellt ist, die aus den in Fig. 1 dargestellten Kühlrohren 26 bestehen kann.

Die Kühlwasserzufuhr 32 mündet in eine schmale ringförmige Kühlkammer 34 (in Fig. 1 wieder: Kühlrohr 26) von der aus auch eine (nicht dargestellte) Kühlwasserabfuhr verläuft.

Die Blasform 30 selbst besteht aus einem metallischen Teil 36 aus Elektrolytkupfer, in dem auch der Kühlkreislauf ausgebildet ist und einem keramischen Teil 38, der sich entlang der Innenwand 40 und der Stirnfläche der Nase 42 der Blasform 30 erstreckt, wobei er zum äußeren Ende der Nase 42 bezüglich seiner Materialstärke ausläuft. Ebenso könnte er zum Beispiel auch um die gesamte Metalloberfläche geführt sein.

Im Gegensatz zum Ausführungsbeispiel gemäß Fig. 1 ist hier also auch der Nasenbereich der Blasform 36 vom keramischen Grundkörper abgedeckt, was durch entsprechende Positionierung des keramischen Grundkörpers 10 in der Gießform 12 einstellbar ist.

Der keramische Grundkörper 38 ist durch seine herstellungsbedingte Verankerung mit dem metallischen Teil 36 so fest mit diesem verbunden, daß ein Ablösen, wie es im Stand der Technik immer wieder beobachtet wird, ausgeschlossen ist.

Der keramische Teil 38 bietet darüber hinaus einen außerordentlich wirksamen Temperatur- und Erosionsschutz. Über die mit Metall gefüllten Poren des keramischen Teiles 38 ist auch eine spontane und effektive Abfuhr der Wärme in das dahinterliegende Kühlsystem gewährleistet, so daß thermische Spannungen zwischen Metall und Keramik auf ein unbedeutendes Maß minimiert werden. Durch die isolierende Wirkung des keramischen Teiles der Blasform ist es darüber hinaus denkbar, den metallischen Teil der Blasform aus anderen geringer leitfähigen Metallen als Elektrolytkupfer, zum Beispiel Stahl, zu fertigen.

Selbst bei Einführung einer Brennstofflanze 44, die schematisch in Fig. 2 angedeutet ist, wird durch die keramische Abschirmung 38 die Blasform 30 selbst dann nicht angegriffen oder zerstört, wenn zum Beispiel durch unregelmäßige Verbrennung es zu Verpuffungen und damit Temperaturerhöhungen im Mundbereich der Blasform 30 kommt.

Selbstverständlich können anstelle des genannten Chromspinells auch andere feuerfeste Werkstoffe zur Bildung des keramischen Grundkörpers 38 dienen, zum Beispiel Zirkondioxid, Siliciumcarbid, Siliciumnitrid oder ähnliche Stoffe.

In Fig. 4 ist ein Schnitt des Kontaktbereiches Metall/Keramik eines Verbundkörpers dargestellt, bei dem auf ein metallisches Formteil verschiedene metall-kerami-

sche Schichten aufgespritzt worden sind.

Mit dem Bezugszeichen *M* ist eine metallische Beschichtung, die hier als metallischer Grundkörper bezeichnet werden kann, dargestellt. Auf diesen metallischen Grundkörper *M* sind in zwei verschiedenen aufeinanderfolgenden Arbeitsstufen eine erste Metallkeramikschiicht *E* und eine zweite Metallkeramikschiicht *Z* durch Plasmaspritzen aufgebracht. Auf den so gebildeten Verbundkörper ist anschließend eine dritte, rein keramische Schicht *D* aufgegossen worden.

Die erste Metallkeramikschiicht *E* weist einen Metallgehalt von 40 Gew.-% auf, die zweite Metallkeramikschiicht einen Metallgehalt von 20 Gew.-%.

Schon während des Plasmaspritzens, aber auch bei einem späteren Einsatz des Verbundkörpers zum Beispiel als Blasform in einem Hochofen, kommt es aufgrund der thermischen Belastungen zu einer innigen "Verzahnung" der metallischen Anteile der ersten metall-keramischen Schicht mit dem metallischen Abschnitt *M* beziehungsweise der zweiten metallkeramischen Schicht *Z* mit der ersten metall-keramischen Schicht *E* aufgrund eines Aufschmelzens beziehungsweise Zusammensinterns der metallischen Phasen.

Durch einen kontinuierlichen oder stufenweisen Übergang von einer rein metallischen Phase in eine rein keramische Phase werden etwaige, aufgrund der Temperaturbelastung auftretende mechanische Spannungen durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten nach den Versuchsergebnissen minimiert.

Das keramische Material ist quasi auf den Ausdehnungskoeffizienten des Metalls adaptiert.

- Leerseite -

3724995

-1/2-

Nummer:
Int. Cl.4:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

37 24 995
C 04 B 37/02
28. Juli 1987
8. September 1988

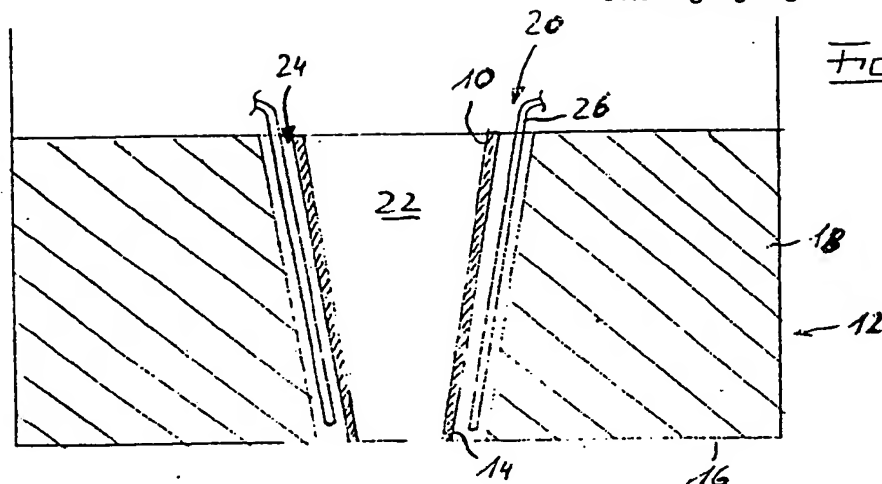


Fig. 1

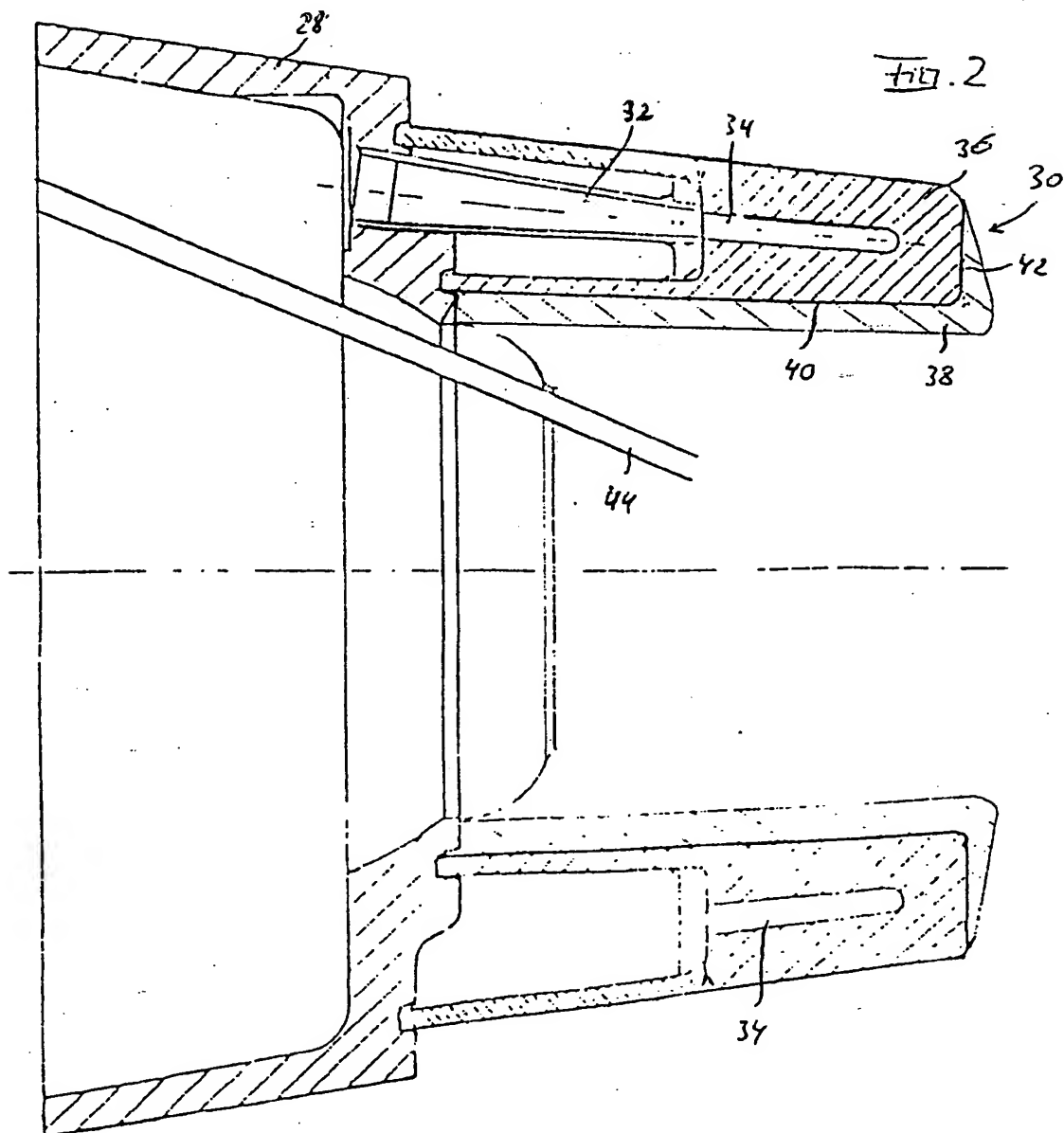


Fig. 2

BEST AVAILABLE COPY

808 836/380

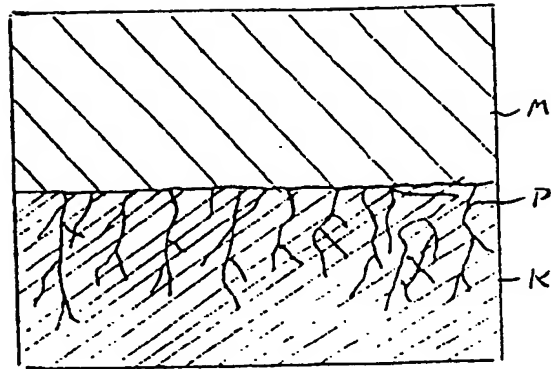


Fig. 3

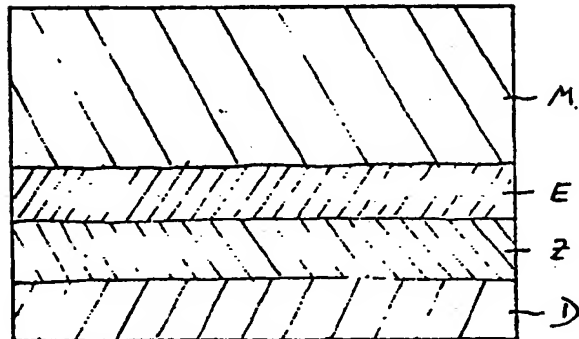


Fig. 4

BEST AVAILABLE COPY